WO200066662A1 20001109 THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION
Assignee/Applicant: BASF AG; KNOLL KONRAD; REBIZAK RICHARD; ANDERLIK RAINER; PHILIPP SABINE; WUENSCH JOSEF Inventor(s): KNOLL KONRAD; REBIZAK RICHARD; ANDERLIK RAINER; PHILIPP SABINE; WUENSCH JOSEF Priority (No,Kind,Date):

DE19920257 A 19990503 A Application(No,Kind,Date): EP0003815 W 20000427 IPC: 7C 08L 53/02 A Language of Document: GER Abstract:

The invention relates to a thermoplastic elastomer composition containing: a) 5 to 99 wt. % of a block copolymer which is constructed of hard blocks S comprised of vinyl aromatic monomers and constructed of one or more statistical soft blocks B/S comprised of dienes and of vinyl aromatic monomers; b) 1 to 95 wt. % of a plasticizer with a higher polarity than that of white oil and with a lower polarity than that of diisooctylphthalate; c) 0 to 50 wt. % of a polyolefin, and; d) 0 to 60 wt. % of additives, whereby the sum of a) through d) equals 100 wt. %. The invention also relates to the use of the shaping materials for producing flexible and elastic shaped bodies as well as to the shaped bodies produced therefrom.

AB\_\_\_

Ġ

ès

#### **Legal Status:**

| Description  |
|--|
| DESIGNATED STATES Kind code of corresponding patent document: A1; AE |
| AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CR CU CZ DE DK DM DZ EE    |
| ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS |
| LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL    |
| TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW                               |
| DESIGNATED COUNTRIES FOR REGIONAL PATENTS Kind code of               |
| corresponding patent document: A1; GH GM KE LS MW SD SL SZ TZ UG ZW  |
| AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU |
| MC NL PT SE BF BJ CF CG CI CM GA GN GW ML MR NE SN TD TG             |
| REQUEST FOR PRELIMINARY EXAMINATION FILED PRIOR TO EXPIRATION        |
| OF 19TH MONTH FROM PRIORITY DATE                                     |
| EP: THE EPO HAS BEEN INFORMED BY WIPO THAT EP WAS DESIGNATED IN      |
| THIS APPLICATION   |
| ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE IN: : US; Corresponding patent         |
| document: 2001 959395; Publication date of corresponding patent      |
| document: 20011024; Kind code of corresponding patent document: A;   |
| REFERENCE TO NATIONAL CODE: DE; : 8642;                              |
|  |
| NON-ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE IN: : JP;                          |
|  |
|  |

**PCT** 

#### WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C08L 53/02

88 36

A1 |

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/66662

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

9. November 2000 (09.11.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/03815

(22) Internationales Anmeldedatum:

27. April 2000 (27.04.00)

(30) Prioritätsdaten:

199 20 257.5

3. Mai 1999 (03.05.99)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KNOLL, Konrad [DE/DE];
  Horst-Schork-Str. 184, D-67069 Ludwigshafen (DE).
  REBIZAK, Richard [FR/DE]; Sternstr. 221, D-67063
  Ludwigshafen (DE). ANDERLIK, Rainer [DE/DE];
  Albert-Fraenckel-Str. 9, D-69126 Heidelberg (DE).
  PHILIPP, Sabine [DE/DE]; Sudetenstr. 23, D-64546
  Mörfelden-Walldorf (DE). WÜNSCH, Josef [DE/DE];
  Gartenstr. 31C, D-67105 Schifferstadt (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, Fl, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

- (54) Title: THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION
- (54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE ELASTOMERZUSAMMENSETZUNG
- (57) Abstract

The invention relates to a thermoplastic elastomer composition containing: a) 5 to 99 wt. % of a block copolymer which is constructed of hard blocks S comprised of vinyl aromatic monomers and constructed of one or more statistical soft blocks B/S comprised of dienes and of vinyl aromatic monomers; b) 1 to 95 wt. % of a plasticizer with a higher polarity than that of white oil and with a lower polarity than that of diisooctylphthalate; c) 0 to 50 wt. % of a polyolefin, and; d) 0 to 60 wt. % of additives, whereby the sum of a) through d) equals 100 wt. %. The invention also relates to the use of the shaping materials for producing flexible and elastic shaped bodies as well as to the shaped bodies produced therefrom.

#### (57) Zusammenfassung

Eine thermoplastische Elastomerzusammensetzung, enthaltend a) 5 bis 99 Gew.-% eines Blockcopolymeren, das aus Hartblocken S aus vinylaromatischen Monomeren und ein oder mehreren statistischen Weichblöcken B/S aus Dienen und vinylaromatischen Monomeren aufgebaut ist, b) 1 bis 95 Gew.-% eines Weichmachers mit einer höheren Polarität als Weissöl und einer geringeren Polarität als Diisooctylphthalat, c) 0 bis 50 Gew.-% eines Polyolefines und d) 0 bis 60 Gew.-% Zusatzstoffe, wobei die Summe aus a) bis d) 100 Gew.-% beträgt, die Verwendung der Formmassen zur Herstellung von flexiblen und elastischen Formkörpern, sowie die daraus hergestellten Formkörper.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| AL | Albanien                     | ES | Spanien                     | LS | Lesotho                     | 12 | Slowenien              |
|----|------------------------------|----|-----------------------------|----|-----------------------------|----|------------------------|
| AM | Armenien                     | FI | Finnland                    | ŁT | Litauen                     | SK | Slowakei               |
| AT | Österreich                   | FR | Frankreich                  | LU | Luxemburg                   | SN | Senegal                |
| AU | Australien                   | GA | Gabun                       | LV | Lettland                    | SZ | Swasiland              |
| AZ | Aserbaidschan                | GB | Vereinigtes Königreich      | MC | Monaco                      | TD | Tschad                 |
| BA | Bosnien-Herzegowina          | GE | Georgien                    | MD | Republik Moldau             | TG | Togo                   |
| BB | Barbados                     | GH | Ghana                       | MG | Madagaskar                  | TJ | Tadschikistan          |
| BE | Belgien                      | GN | Guinea                      | MK | Die ehemalige jugoslawische | TM | Turkmenistan           |
| BF | Burkina Faso                 | GR | Griechenland                |    | Republik Mazedonica         | TR | Türkei                 |
| BG | Bulgarien                    | HU | Ungarn                      | ML | Mali                        | TT | Trinidad und Tobago    |
| BJ | Benin                        | IE | Irland                      | MN | Mongolci                    | UA | Ukraine                |
| BR | Brasilien                    | IL | Israel                      | MR | Mauretanien                 | UG | Uganda                 |
| BY | Belarus                      | IS | Island                      | MW | Malawi                      | US | Vereinigte Staaten von |
| CA | Kanada                       | IT | Italien                     | MX | Mexiko                      |    | Amerika                |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan                       | NE | Niger                       | UZ | Usbekistan             |
| CG | Kongo                        | KE | Kenia                       | NL | Niederlande                 | VN | Vietnam                |
| СН | Schweiz                      | KG | Kirgisistan                 | NO | Norwegen                    | YU | Jugoslawien            |
| CI | Côte d'Ivoire                | KP | Demokratische Volksrepublik | NZ | Neuseeland                  | ZW | Zimbabwe               |
| СМ | Kamerun                      |    | Korea                       | PL | Polen                       |    |                        |
| CN | China                        | KR | Republik Korea              | PT | Portugal                    |    |                        |
| CU | Kuba                         | KZ | Kasachstan                  | RO | Rumanien                    |    |                        |
| CZ | Tschechische Republik        | LC | St. Lucia .                 | RU | Russische Föderation        |    |                        |
| DE | Deutschland                  | LI | Liechtenstein               | SD | Sudan                       |    |                        |
| DK | Dānemark                     | LK | Sri Lanka                   | SE | Schweden                    |    |                        |
| EE | Estland                      | LR | Liberia                     | SG | Singapur                    |    |                        |
|    |                              |    |                             |    |                             |    |                        |

Thermoplastische Elastomerzusammensetzung

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft eine thermoplastische Elastomerzusammensetzung, enthaltend

- a) 5 bis 99 Gew.-% eines Blockcopolymeren, das aus Hartblöcken S
  aus vinylaromatischen Monomeren und ein oder mehreren
  statistischen Weichblöcken B/S aus Dienen und vinylaromatischen Monomeren aufgebaut ist,
- b) 1 bis 95 Gew.-% eines Plastifizierungsmittels mit einer höheren Polarität als Weißöl und einer geringeren Polarität als Dioctylphthalat,
  - c) 0 bis 50 Gew.-% eines Polyolefines und
  - d) 0 bis 60 Gew.-% Zusatzstoffe,

wobei die Summe aus a) bis d) 100 Gew.-% beträgt.

20

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der Formmassen zur Herstellung von flexiblen und elastischen Formkörpern, sowie die daraus hergestellten Formkörper.

- 25 Thermoplastischen Elastomerenzusammensetzung auf Basis von hydrierten oder unhydrierten Styrol-Butadien oder Styrol-Isopren Blockcopolymeren (S-TPE) und gegebenenfalls Polyolefinen sind bekannt (z.B.: EP-A 0 583 228, EP-A 0 623 651, EP A 0 712 892 oder EP-A 0 845 498). Durch die Wahl der Hilfsstoffe und die
- 30 Mischungsverhältnisse lassen sich die Materialeigenschaften wie Elastizität, Härte, Zugfestigkeit oder Haftung in weiten Bereichen einstellen. Als Weichmacher werden üblicherweise aromatenarme paraffinische Öle, naphthenische Öle oder oligomere Polybutadiene eingesetzt.

- Thermoplastische Elastomere oder Elastomerzusammensetzugen auf Basis von Blockcopolymeren aus Styrol und Butadien mit einem oder mehreren statistischen Weichblöcken B/S sind aus WO 95/35335 und WO 96/20248 bekannt. Sie weisen gegenüber thermoplastischen
- 40 Elastomeren mit einer Weichphase aus einem reinen Butadienblock eine bessere Verarbeitbarkeit, bessere Witterungsbeständigkeit bessere thermische Schmelzestabilität sowie eine bessere Bedruckbarkeit und Bemalbarkeit z.B. mit Lacken auf.

2

Aufgrund der höheren Polarität der Weichblöcke B/S sind diese Blockcopolymeren nur begrenzt mit Weißöl verträglich, die üblicherweise als Plastifizierungsmittel für klassische S-TPE's eingesetzt werden.

5

a 1

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine thermoplastische Elastomerzusammensetzung bereitzustellen, die die vorgenannten Nachteile nicht aufweist und die insbesondere bei Verwendung von Blockcopolymeren mit statistischen Weichblöcken B/S in jeder gewünschten Härte ohne Auschwitzen des Plastifizierungsmittels einstellbar ist.

Demgemäß wurde die oben beschriebene thermoplastische Elastomerzusammensetzung gefunden.

15

Die thermoplastische Elastomerzusammensetzung enthält 5 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 49 bis 94 Gew.-% eines Blockcopolymeren, das aus Hartblöcken S aus vinylaromatischen Monomeren und ein oder mehreren statistischen Weichblöcken B/S aus Dienen und vinylaromatischen Monomeren aufgebaut ist.

Geeignete vinylaromatische Monomere sowohl für die Hartblöcke S als auch für die statistischen Weichblöcke B/S sind Styrol,  $\alpha$ -Styrol, Vinyltoluol oder Mischungen davon.

25

Als Diene können Butadien, Isopren, Piperylen, 1-Phenylbutadien oder Mischungen davon verwendet werden.

Besonders bevorzugt werden Blockcopolymere aus Styrol und 30 Butadien.

Die Herstellung und Eigenschaften solcher Blockcopolymeren sind beispielsweise in WO 95/35335 oder WO 97/40079 beschrieben. Sie sind durch anionische Polymerisation in einem unpolaren Lösungsmittel unter Zusatz eines polaren Cosolvents oder eines Kaliumsalzes erhältlich.

Für die Eignung der Blockcopolymeren als thermoplastische Elastomere ist die Morphologie wichtig, die sich durch die 40 Unverträglichkeit der Blöcke S und B/S einstellt. Die Blöcke B/S aggregieren in der Weichphase, welche die kontinuierliche Matrix bildet und für das gummielastische Verhalten bei Gebrauchstemperatur verantwortlich sind. Die Blöcke S liegen vorwiegend in Form isolierter, meist kugelförmiger Einschlüsse 45 vor, die als physikalische Vernetzungspunkte wirken.

3

Besonders geeignet als thermoplastische Elastomere sind symmetrische Dreiblockcopolymere oder Sternblockcopolymere mit außenliegenden Blöcken S und ein oder mehreren dazwischenliegenden Blöcken B/S.

- 5 Das Blockcopolymere weist bevorzugt einen Diengehalt von weniger als 50 Gew.-%, bevorzugt von 15 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 25 bis 40 Gew.-% auf, bezogen auf das gesamte Blockcopolymere.
- 10 Der Anteil der aus den Blöcken B/S gebildeten Weichphase beträgt in der Regel mindestens 60 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 65 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Blockcopolymere. Die aus den vinylaromatischen Monomeren 15 gebildeten Blöcke S bilden die Hartphase, deren Gewichtsanteil maximal 40 Gew.%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 35 Gew.-% ausmacht.
- Durch den statistischen Aufbau der Weichblöcke B/S beträgt die 20 Glasübergangstemperatur in der Regel -50 bis + 25°C, bevorzugt -50 bis + 5°C, besonders bevorzugt -50 bis -15°C. Die Glastemperatur des Hartblockes S liegt bevorzugt über 25°C, besonders bevorzugt über 50°C.
- 25 Vorzugsweise besteht der Weichblock B/S aus 30 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 65 Gew.-% an vinylaromatischem Monomer und 25 bis 70 Gew.-% Dien, besonders bevorzugt 35 bis 70 Gew.-%. Der Weichblock B/S kann in mehrere statistische Unterblöcke mit unterschiedlichen Molekulargewichten oder unterschiedlichen 30 Monomerzusammensetzungen unterteilt sein.

Das Molekulargewicht des Weichblockes B/S beträgt üblicherweise von 2.000 bis 250.000, bevorzugt von 20.000 bis 150.000, besonders bevorzugt 60.000 bis 120.000 [g/mol].

35 Das Molekulargewicht eines Blockes S beträgt in der Regel 1.000 bis 200.000, bevorzugt 5.000 bis 50.000, besonders bevorzugt 15.000 bis 25.000 [g/mol]. Das Blockcopolymere kann aus Blöcken S mit gleichen oder unterschiedlichen Molekulargewichten aufgebaut 40 sein.

Gewöhnlich werden die Blockcopolymeren mit Stabilisatoren versetzt. Als Stabilisatoren eigenen sich beispielsweise sterisch gehinderte Phenole wie Irganox® 1076 oder Irganox® 3052 der 45 Firma Ciba-Geigy, Basel oder  $\alpha$ -Tocopherol (Vitamin E).

Die thermoplastische Elastomerzusammensetzung enthält ferner 1 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 49 Gew.-% eines Plastifizierungsmittels mit einer höheren Polarität als Weißöl und einer geringeren Polarität als Diisooctylphthalat. Besonders 5 bevorzugt werden Plastifizierungsmittel verwendet, die nur geringfügig polarer als Weißöl sind. Geeignete Plastifizierungsmittel sind beispielsweise Substanzen, die polare Gruppen wie Ester, Amide, Ether sowie einem aliphatischen Rest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen aufweisen. Beispiele hierfür sind natürliche oder 10 synthetische Fettsäureester, Fettsäureamide oder Fettalkoholester. Bevorzugte Fettalkoholester sind die der Zitronensäure, Adipinsäure oder anderer Di- oder Oligocarbonsäuren. Die genannten Plastifizierungsmittel können einzeln oder in Mischungen verwendet werden. Es können auch Mischungen mit paraffinischen 15 oder naphthenischen Ölen verwendet werden. Die besten mechanischen Eigenschaften werden erhalten, wen man eine Mischung eines Plastifizierungsmittels mit Weißöl verwendet, wobei das Weißöl in einer Menge zugesetzt wird, bei der gerade keine Entmischung mit dem Blockcopolymeren eintritt.

Bevorzugt werden als Plastifizierungsmittel Pflanzenöle, wie Sonnenblumenöl, oder eine Mischung aus Pflanzenölen und Weißöl verwendet.

25 Über die Menge des Plastifizierungsmittels können Härte und Fließfähigkeit der thermoplastischen Elastomerenzusammensetzung in weiten Bereichen eingestellt werden.

Die thermoplastische Elastomerzusammensetzung kann 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-% Polyolefine, wie Polyethylen, Polypropylen, Polybutylen, Polyisobutylen, Ethylen-Propylen-Kautschuke, sowie EPDM-Kautschuke enthalten. Bevorzugt werden Metallocenpolyethylen mit enger Molekulargewichtsverteilung und Polyolefine mit hoher Kristallitschmelztemperatur wie Polypropylen verwendet. Durch weiche Polyolefine kann die Medienbeständigkeit, beispielsweise gegenüber Ölen und Lösungsmittel, sowie die Weiterreißfestigkeit der Elastomerzusammensetzung verbessert werden, durch kristalline Polyolefine die Wärmeformbeständigkeit und der Druckverformungsrest.

Als weitere Komponenten kann die Elastomerzusammensetzung Zusatzstoffe aller Art, üblicherweise in Mengen im Bereich von 0 bis
60 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Elastomerzusammensetzung, enthalten. Als Zusatzstoffe kommen z.B. faserund pulverförmige Füll- und Verstärkungsstoffe, Stabilisatoren,
Flammschutzmittel, Pigmente, Farbstoffe, Verarbeitungshilfsmittel, wie Gleit- und Entformungsmittel in Frage. Bevorzugt

5

werden anorganische Füllstoffe, wie Talkum, Karbonate, Sulfate, mehr oder weniger hydratisierte Oxyde, insbesondere Titandioxid, Ca- und Mg-silikate, Silikate wie Aerosil, Kieselgel oder Kieselgur, oder Ruß verwendet. Weitgehend transparente Mischungen sind 5 durch den Zusatz sogenannter Nanocomposits zugänglich. Dies sind Schichtsilikate wie Montmorillonit, die bevorzugt mit Hydrophobiermitteln wie Aminen oder Salzen mit quarternisierten Aminen imprägniert wurden.

- 10 Die erfindungsgemäßen Formmassen können durch Mischen und Homogenisieren der Komponenten nach den in der Kunststofftechnologie üblichen Methoden erhalten werden, wobei die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten variieren kann. Geeignete Mischvorrichtungen sind beispielsweise kontinuierliche oder diskontinuierliche
  15 Kneter, Banbury-Mischer oder gleichsinnig oder gegensinnig drehende Ein- oder Zweischneckenextruder.
- Die erfindungsgemäße Elastomerzusammensetzung ist elastisch, thermoplastisch verarbeitbar und durch Wiederaufschmelzen leicht 20 recyclierbar. Wegen der hervorragenden Verarbeitbarkeit und verträglichkeit mit Thermoplasten auf Styrolbasis, wie glasklares Polystyrol (GPPS), schlagfestes Polystyrol (HIPS), Styrol-Butadien-Blockcopolymeren wie Styrolux® der BASF Aktiengesellschaft oder K-Resin® (Phillips), Styrol-Acrylnitril-Polymeren (SAN), Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymeren (ABS) oder Polyphenylenether bietet sich die erfindungsgemäße Elastomerzusammensetzung im Zweikomponenten-(2K)-Spritzguß an. Die Grenzfläche zwischen der Hartkomponenten und der erfindungsgemäßen Elastomerzusammensetzung als Weichkomponente ist außerdem transparent. Mit dem 2K-Spritzguß lassen sich so flexible und starre Teile in

einem Guß herstellen. Als Hartkomponente kommen ferner Polyester

und Polycarbonat in Frage.

Die erfindungsgemäßen Elastomerzusammensetzung läßt sich auch 35 ohne Koronabehandlung gut bemalen und bedrucken. Sie eignet sich daher zur Herstellung von elastischen und flexiblen Formteilen, wie Spielzeuge, Spielzeugteile, "Soft-Touch"-Anwendungen, wie Griffe oder Antirutschausrüstungen, Dichtungen, Schalter, Gehäuse mit Dichtlippen, Bedienknöpfe, Flexodruckplatten, Schuhsohlen, 40 Schläuche, Profile, medizinische Artikel wie Infusionsbestecke, Dialyseeinheiten und Atemmasken, Hygieneartikel wie Zahnbürsten, Kabel-Isolier- und Mantelmassen, Schallschutzelemente, Faltenbälge, Walzen oder Walzenummantelungen, und Teppichrücken.

6

Beispiele

Die Herstellung eines symmetrischen S-B/S-S -Dreiblockcopolymeren erfolgte analog den Beispielen aus WO 97/40079, wobei jedoch 5 jeweils 1638 g Styrol für die endständigen Blöcke S und eine Mischung aus 3750 g Styrol und 3378 g Butadien für den statistischen Weichblock B/S verwendet wurde. Die Polymerisation wurde mit 87,3 mmol s-Butyllithium in Gegenwart von 2,36 mmol Kalium-3,7-dimethyl-3-oktanoat initiiert. Das Blockcopolymere 10 besaß ein mittels GPC gegen Polystyrolstandard ermitteltes zahlenmittleres Molekuargewicht Mn von 136.000 g/mol und ein gewichtsmittleres Molekuargewicht Mw von 163.000 g/mol.

Das symmetrische S-B/S-S - Dreiblockcopolymer kann bis zu
15 10 Gew.-% Weißöl aufnehmen. Durch Zusatz von Sonnenblumenöl
kann der Gesamtölgehalt bis über 50 Gew.-% gesteigert werden.
Tabelle 1 gibt die Stabilitätsgrenze wieder.

Tabelle 1: Stabilitätsgrenze des Weißölanteils bei unterschiedlichem Gesamtölanteil in der thermoplastischen
Elastomerzusammensetzung

| 25 | Gesamtölgehalt [Gew%],<br>bezogen auf die Elastomer-<br>zusammensetzung | 10  | 20 | 30 | 40 | 50 |
|----|---|-----|----|----|----|----|
|    | Stabilitätsgrenze bei<br>Weißölanteil [%]                               | 100 | 62 | 42 | 39 | 32 |

Das Blockcopolymere wurde auf einem Zweischneckenextruder ZSK 25/2 bei 180°C mit einer vorgemischten Weißöl/Sonnenblumenöl-Mischung (40/60) vermischt. Gesamtölanteil und Eigenschaften der so erhaltenen thermoplastischen Elastomerzusammensetzung sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die DSC-Messungen belegen, daß die Weichphase selektiv durch die Ölmischung plastifiziert wird. Die Glasübergangstemperatur der Weichphase Tg (weich) wird von ca. -40°C bis fast -80°C abgesenkt, während die Glasübergangstemperatur der Hartphase Tg (hart)

40 praktisch unbeeinflußt bei ca 60°C liegt.

Die Shore-A-Härte nimmt praktisch linear mit steigendem Ölgehalt ab. Selbst bei einer Shore-A-Härte im Bereich von 10 liegen die mechanischen Werte noch auf einem akzeptablen Niveau. Die Reiß-dehnung erreicht bei 40 Gew.-% Gesamtölgehalt ein Maximum von 1200 %.

7

Tabelle 2: Eigenschaften der thermoplastischen Elastomerzusammensetzung in Abhängigkeit vom Gesamtölgehalt einer Weißöl/Sonnenblumenöl-Mischung (40/60)

| 5  | Gesamtölgehalt [Gew%]                          | 0   | 5   | 10  | 20  | 30   | 40   | 50   |
|----|--|-----|-----|-----|-----|------|------|------|
|    | Glasübergangstemperatur der Weichphase Tg [°C] | -38 | -43 | -48 | -60 | -65  | -72  | -78  |
|    | Shore-Härte A                                  | 82  | 68  | 63  | 47  | 30   | 16   | 11   |
| 10 | Reißfestigkeit [N/mm2]                         | 27  | 24  | 23  | 19  | 12   | 5    | 3    |
|    | Reißdehnung [%]                                | 600 | 700 | 800 | 980 | 1150 | 1200 | 1100 |

Durch den Ölzusatz läßt sich die Schmelzfließfähigkeit MFI

15 wesentlich verbessern (Tabelle 3). Somit gelingt es auch Fließfähigkeiten einzustellen, die den Spritzguß bei niedrigen
Temperaturen und kurzen Entformungszeiten erlauben.

Tabelle 3: Schmelzfließfähigkeit MFI [5 kp, 10 min-1] von

Elastomerzusammensetzungen in Abhängigkeit vom

Gesamtölgehalt (Weißöl/Sonnenblumenöl 30/70) und

der Temperatur

| [  |       |     | Ges  | amtölg | ehalt | [Gew | <b>%</b> ] |    |
|----|-------|-----|------|--------|-------|------|------------|----|
| 25 |       | 0   | 5    | 10     | 20    | 30   | 40         | 50 |
|    | 100°C |     |      |        |       | 2,4  | 9,5        | 30 |
|    | 110°C |     |      |        | 1,4   | 6,0  | 21,6       | 79 |
|    | 120°C |     |      |        | 3,3   | 10,0 | 43,0       |    |
| 30 | 130°C |     |      | 1,6    | 6,0   | 20,1 | 87,8       |    |
|    | 140°C |     |      | 3,7    | 11,6  | 36,3 | 136        |    |
| -  | 150°C |     | 3,5  | 6,9    | 18,4  | 59,3 |            |    |
| 35 | 160°C | 2,9 | 6,3  | 11,3   | 31,5  | 99,6 |            |    |
| 35 | 170°C | 5,2 | 9,7  | 18,9   | 44,0  |      |            |    |
|    | 180°C | 9,0 | 16,9 | 27,8   | 68,7  |      |            |    |

7: 1:

8

#### Patentansprüche

1. Thermoplastische Elastomerzusammensetzung, enthaltend

5

- a) 5 bis 99 Gew.-% eines Blockcopolymeren, das aus Hartblöcken S aus vinylaromatischen Monomeren und ein oder mehreren statistischen Weichblöcken B/S aus Dienen und vinylaromatischen Monomeren aufgebaut ist,
- 10 b) 1 bis 95 Gew.-% eines Plastifizierungsmittels mit einer höheren Polarität als Weißöl und einer geringeren Polarität als Diisooctylphthalat,
  - c) 0 bis 50 Gew.-% eines Polyolefines und
  - d) 0 bis 60 Gew.-% Zusatzstoffe,

15

wobei die Summe aus a) bis d) 100 Gew.-% beträgt.

2. Thermoplastische Elastomerzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie

20

- a) 49 bis 94 Gew.-% des Blockcopolymeren,
- b) 4 bis 49 Gew.-% des Plastifizierungsmittels,
- c) 1 bis 30 Gew. -% des Polyolefins und
- d) 1 bis 40 Gew.-% an Zusatzstoffen

25

enthält.

- 3. Thermoplastische Elastomerzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Blockcopolymer ein symmetrisches Dreiblockcopolymer oder ein Sternblockcopolymer mit außenliegenden Blöcken S und ein oder mehreren dazwischenliegenden Blöcken B/S enthält.
- 4. Thermoplastische Elastomerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnt, daß das Blockcopolymere einen Diengehalt von weniger als 50 Gew.-% und einen Anteil der aus den Blöcken B/S gebildeten Weichphase von mindestens 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Blockcopolymere, aufweist.

9

- 5. Thermoplastische Elastomerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Plastifizierungsmittel einen Fettsäureester, Fettsäureamid oder Fettalkoholester oder Mischungen davon mit paraffinischen oder naphthenischen Ölen enthält.
  - 6. Thermoplastische Elastomerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Plastifizierungsmittel Pflanzenöl oder eine Mischung aus Pflanzenöl und Weißöl enthält.
  - 7. Thermoplastische Elastomerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Polyolefin Polyethylen, Polypropylen, Polybutylen oder Polyisobutylen enthält.
  - 8. Verfahren zur Herstellung von elastischen und flexiblen Formteilen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine thermoplastische Elastomerzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 verwendet.
- 9. Verfahren zur Herstellung von Formteilen mit steifen und flexiblen Bereichen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine thermoplastische Elastomerzusammensetzung gemäß einer der Ansprüche 1 bis 7 als flexible Komponente und ein schlagzäh modifiziertes oder nicht modifiziertes Styrolhomo- oder copolymer, einen Polyester oder Polycarbonat als steife Komponente im Zweikomponentenspritzguß einsetzt.
- 30 10. Formteile mit steifen und flexiblen Bereichen, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 9.
  - 11. Elastische und flexible Formteile, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 8.

35
12. Spielzeug, Spielzeugteile, Griffe, Bedienungsknöpfe, Antirutschausrüstung, Dichtungen, Schalter, Gehäuse mit Dichtlippen, Flexodruckplatten, Schuhsohlen, Schläuche, Profile,
medizinische Artikel wie Infusionsbestecke, Atemmasken und
Dialyseeinheiten, Elektrogerätegehäuse, Sanitärartikel,

Dialyseeinheiten, Elektrogerätegehäuse, Sanitarartikei,
Zahnbürsten, Kabel-Isolier- und Mantelmassen, Schallschutzelement, Faltenbälge, Walzen, Rollen oder Teppichrücken
erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8
oder 9.

10

15

Inter onal Application No PCT/EP 00/03815

| A CLASS<br>IPC 7   | COSL53/02  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|
| According t  | to International Patent Classification (IPC) or to both national class   | sification and IPC   |  |  |
|  | SEARCHED   |  |  |  |
| Minimum d<br>IPC 7   | ocumentation searched (classification system followed by classification sy | cation symbols)  |  |  |
| Documenta  | ation searched other than minimum documentation to the extent th   | at such documents are inclu  | ided in the fields sea   | arcned   |
| Electronic o   | data base consulted during the international search (name of data  | base and, where practical,   | search terms used)   |  |
| EPO-In   | nternal, WPI Data, PAJ   |  |  |  |
| C. DOCUM   | ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT   |  |  |  |
| Category *   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the   | relevant passages  |  | Relevant to daim No.   |
| X  | WO 96 20248 A (BASF AG; NIESSNE (DE); KNOLL KONRAD (DE); BENDER 4 July 1996 (04.07.96)   |  |  | 1,3-5,<br>7-12   |
| ,  | * page 5, line 20- page 7, line 20;<br>page 17, line 10-18; page 26, lines 5-9;<br>page 25, lines 11-44; the abstract*<br>page 26, lines 35-45   |  |  |  |
| <b>X</b>   | EP 0 733 676 A (SUMITOMO BAKELITE CO) 25 September 1996 (26.09.96) *page 3, lines 12-22; page 3, lines 26-29; page 3, lines 46-56; page 4, lines 4-39; page 5, line 15* page 5, lines 12-36  |  |  | 1-3,7-12   |
|  | ther documents are listed in the continuation of box C.  | X Patent family r  | members are listed in  | n annex.   |
| "A" docum consi "E" earlier filing "L" docum which citatio "O" docum other "P" docum | nent defining the general state of the art which is not idered to be of particular relevance document but published on or after the international date sent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or means then published prior to the international filing date but than the priority date claimed   | cited to understand invention  "X" document of particul cannot be consider involve an inventive annot be consider cannot be considered document is combined. | I not in conflict with the the principle or the dar relevance; the clared novel or cannot be step when the doctor relevance; the clared to involve an invened with one or morination being obvious | the application but ory underlying the simed invention on considered to ument is taken alone aimed invention entire step when the se other such docusto a person skilled |
|  | actual completion of the international search  | ····   | he international sear  |  |
|  | 14 July 2000   | 02/08/20   |  |  |
| Name and   | mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2  NL – 2280 HV Rijswijk  | Authorized officer   |  |  |
|  | Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016   | Hammond  | , A  |  |

Inter onal Application No
PCT/EP 00/03815

|            |   | PCT/EP 00/03815       |
|------------|---|-----------------------|
| ·          | ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  |                       |
| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to craim No. |
| X          | EP 0 733 677 A (SHELL INT RESEARCH) 25 September 1996 (25.09.96) *page 3, lines 44-46; page 3, lines 20-50, page 4, lines 14-23; page 4, lines 28-35; page 4, lines 10-13* page 3, lines 9-14   | 1-8,11,               |
| X          | WO 96 23823 A (BASF AG; NIESSNER NORBERT (DE); KNOLL KONRAD (DE); NAEGELE PAUL (D)  8 August 1996 (08.08.96)  *page 27, lines 30-34; page 5, line 16- page 7, line 17; page 26, line 38- page 27, line 28; page 14, line 44 - page 15, line 5* the abstract | 1,3-5,8-12            |
| X          | EP 0 770 645 A (RIKEN VINYL IND)  2 May 1997 (02.05.97)  *claim 9; page 4, lines 32-35; page 5, lines 11-22; page 5, lines 34-36; page 9, line 40-page 10, line 11; example; the abstract* page 2, lines 10-13  | 1-3,5,7,<br>8,11,12   |
| P , X      | WO 99 46330 A (GAUSEPOHL HERMANN; BASF AG (DE); WUENSCH JOSEF (DE); KNOLL KONRAD) 16 September 1999 (16.09.99) *the abstract; page 7, lines 24-27; page 2, line 15- page 4, line 36; page 6, line 33-page 7, line 22* claims 1-8                            | 1,3-5,<br>8-12        |
| X          | WO 98 01506 A (SHELL INT RESEARCH) 15 January 1998 (15.01.98) page 2, line 20-page 6, line 18; claims 1-10  | 1-3,7,8,<br>11,12     |
| A          | GB 2 250 295 A (ASAHI CHEMICAL IND) 3 June 1992 (03.06.92) page 12, lines 9-11; claims 1,4-6  | 1-12                  |
| A          | US 4 772 657 A (AKIYAMA YOSHIKUNI ET AL) 20 September 1988 (20.09.88) the abstract; claims 1-19   | 1-12                  |

| •                                    | inter shall Application No |
|--------------------------------------|----------------------------|
| information on patent family members | PCT/EP 00/03815            |

| Patent document cited in search report |   | Publication date |      | Patent family member(s) | Publication date                         |
|--|---|------------------|------|-------------------------|--|
|  | A | 04-07-1996       | חר   | 4446896 A               | 04-07-1996                               |
| WO 9620248                             | А | 04-07-1990       | DE   | -                       |  |
|  |   |                  | AU   | 4347096 A               | 19-07-1996                               |
|  |   |                  | CN   | 1171130 A               | 21-01-1998                               |
|  |   |                  | CN   | 1171805 A               | 28-01-1998                               |
|  |   |                  | DE   | 59503955 D              | 19-11-1998                               |
|  |   |                  | DE   | 59505334 D              | 15-04-1999                               |
|  |   |                  | WO   | 9620249 A               | 04-07-1996                               |
|  |   |                  | EP   | 0800554 A               | 15-10-1997                               |
|  |   |                  | EP   | 0800555 A               | 15-10-1997                               |
| •                                      |   |                  | ES   | 2129886 T               | 16-06-1999                               |
|  |   |                  | ES   | 2122714 T               | 16-12-1998                               |
|  |   |                  | JP   | 10511418 T              | 04-11-1998                               |
|  |   |                  | JP   | 10511421 T              | 04-11-1998                               |
| EP 0733676                             | A | 25-09-1996       | DE   | 69604953 D              | 09-12-1999                               |
|  |   |                  | DE   | 69604953 T              | 15-06-2000                               |
|  |   |                  | JP   | 2989136 B               | 13-12-1999                               |
|  |   |                  | JP   | 8319383 A               | 03-12-1996                               |
|  |   |                  | US   | 6045152 A               | 04-04-2000                               |
| EP 0733677                             | Α | 25-09-1996       | US   | 5726239 A               | 10-03-1998                               |
|  |   |                  | BR   | 9601074 A               | 06-01-1998                               |
|  |   |                  | CA   | 2172351 A               | 25-09-1996                               |
|  |   |                  | CN   | 1137049 A               | 04-12-1996                               |
|  |   |                  | JP   | 8269296 A               | 15-10-1996                               |
|  |   |                  | TR   | 960887 A                | 21-10-1996                               |
| WO 9623823                             | Α | 08-08-1996       | DE   | 19503326 A              | 08-08-1996                               |
|  |   |                  | EP   | 0807132 A               | 19-11-1997                               |
| EP 0770645                             | Α | 02-05-1997       | JP   | 8225713 A               | 03-09-1996                               |
|  |   |                  | JP   | 9151295 A               | 10-06-1997                               |
|  |   |                  | JP   | 9278979 A               | 28-10-1997                               |
|  |   |                  | DE   | 69606489 D              | 09-03-2000                               |
|  |   |                  | US   | 6048933 A               | 11-04-2000                               |
|  |   |                  | US   | 5929165 A               | 27-07-1999                               |
| WO 9946330                             | A | 16-09-1999       | DE   | 19810141 A              | 16-09-1999                               |
|  |   |                  | AU   | 3143399 A               | 27-09-1999                               |
| WO 9801506                             | A | 15-01-1998       | BR   | 9710185 A               | 10-08-1999                               |
|  |   |                  | DE   | 69701464 D              | 20-04-2000                               |
|  |   |                  | EP   | 0910610 A               | 28-04-1999                               |
|  |   |                  | ES   | 2143318 T               | 01-05-2000                               |
| GB 2250295                             | A | 03-06-1992       | CA   | 2056206 A               | 30-05-1992                               |
|  |   |                  | DE   | 4139417 A               | 04-06-1992                               |
|  |   |                  | FR   | 2669879 A               | 05-06-1992                               |
|  |   |                  | JP   | 2688135 B               | 08-12-1997                               |
|  |   |                  | JP   | 5038996 A               | 19-02-1993                               |
|  |   |                  | US   | 5358986 A               | 25-10-1994                               |
| US 4772657                             | Α | 20-09-1988       | JP   | 1707434 C               | 27-10-1992                               |
| <b></b> ,                              |   |                  | JP   | 2062584 B               | 26-12-1990                               |
|  |   |                  | JP   | 62199637 A              | 03-09-1987                               |
|  |   |                  | JP   | 2025201 C               | 26-02-1996                               |
|  |   |                  | JP   | 3039546 B               | 14-06-1991                               |
|  |   |                  | JP   | 62020551 A              | 29-01-1987                               |
|  |   |                  | . 12 | []/]//UTTI #            | , , ,, , , , , , , , , , , , , , , , , , |

information on patent family members

Inter anal Application No
PCT/EP 00/03815

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent fam<br>member(s | •      | Publication date |
|--|------------------|------------------------|--------|------------------|
| US 4772657 A                           | -1               | JP 1049                | 9423 B | 24-10-1989       |
|  |                  |                        | 1271 C | 31-07-1992       |
|  |                  | JP 62025               | 5149 A | 03-02-1987       |
|  |                  | JP 1932                | 2204 C | 26-05-1995       |
|  |                  | JP 5078                | 3582 B | 29-10-1993       |
|  | •                | JP 62048               | 3758 A | 03-03-1987       |
|  |                  | DE 3675                | 5095 D | 29-11-1990       |
|  |                  | EP 0209                | 9874 A | 28-01-1987       |
|  |                  | ES 2001                | 1020 A | 16-04-1988       |

Inter inales Aktenzeichen PCT/EP 00/03815

| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES<br>IPK 7 C08L53/02  |  |  |  |  |  |  |
|---|--|--|--|--|--|--|
|   |  |  |  |  |  |  |
| Nach der In   | Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK  |  |  |  |  |  |
|   | RCHIERTE GEBIETE<br>rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo  | le )   |  |  |  |  |
| IPK 7   |  |  |  |  |  |  |
|   |  | is alice a mana dia canha cahia dan Cabiata  | falles   |  |  |  |
| Recherchie  | rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so   | weit diese unter die recherchierten Gebiete  | railen   |  |  |  |
| Während de  | er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N   | ame der Datenbank und evtl. verwendete S   | Suchbegriffe)  |  |  |  |
| EPO-In  | ternal, WPI Data, PAJ  |  |  |  |  |  |
| C. ALS WE   | ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN .  |  |  |  |  |  |
| Kategorie®  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe   | e der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr.   |  |  |  |
| χ   | WO 96 20248 A (BASF AG ; NIESSNER (DE); KNOLL KONRAD (DE); BENDER D 4. Juli 1996 (1996-07-04)  | NORBERT<br>IETMAR)   | 1,3-5,<br>7-12   |  |  |  |
|   | in der Anmeldung erwähnt  * Seite 5, Zeile 20 - Seite 7, Ze Seite 17, Zeile 10-18; Seite 26, 5-9; Seite 25, Zeile 11-44; Zusammenfassung * Seite 26, Zeile 35-45   |  |  |  |  |  |
| X   | EP 0 733 676 A (SUMITOMO BAKELITE 25. September 1996 (1996-09-25) * Seite 3, Zeile 12-22; Seite 3, 26-29; Seite 3, Zeile 46-56; Seile 4-39; Seite 5, Zeile 15 * Seite 5, Zeile 12-36   | Zeile  | 1-3,7-12   |  |  |  |
|   |  | -/   |  |  |  |  |
|   | itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu<br>nehmen  | Siehe Anhang Patentfamilie   |  |  |  |  |
| "A" Veröffe aber in "E" älteres Anme "L" Veröffe scheil ander soll of ausge "O" Veröffe eine E"P" Veröffe dem t | entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer ren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie eführt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht entlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist | kann nicht als auf erfinderischer Tätigk<br>werden, wenn die Veröffentlichung mit<br>Veröffentlichungen dieser Kategorie in<br>diese Verbindung für einen Fachmann<br>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselber | t worden ist und mit der rzum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden utung; die beanspruchte Erfindung chung nicht als neu oder auf ichtet werden utung; die beanspruchte Erfindung eit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und naheliegend ist |  |  |  |
| Datum des   | Abschlusses der internationalen Recherche  | Absendedatum des internationalen Re  | cherchenberichts   |  |  |  |
| 1   | 4. Juli 2000 ·   | 02/08/2000   |  |  |  |  |
| Name und  | Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  | Bevollmächtigter Bediensteter  |  |  |  |  |
|   | NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni,<br>Fax: (+31-70) 340-3016  | Hammond, A   |  |  |  |  |

Inter males Aktenzeichen
PCT/EP 00/03815

|                        |  | PCT/EP 00/03815                |
|------------------------|--|--------------------------------|
| C.(Fortsetz            | ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  |                                |
| Kategorie <sup>c</sup> | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme   | enden Teile Betr. Anspruch Nr. |
| X                      | EP 0 733 677 A (SHELL INT RESEARCH) 25. September 1996 (1996-09-25) * Seite 3, Zeile 44-46; Seite 3, Zeile 20-50; Seite 4, Zeile 14-23; Seite 4, Zeile 28-35; Seite 4, Zeile 10-13 * Seite 3, Zeile 9-14   | 1-8,11,                        |
| X                      | WO 96 23823 A (BASF AG; NIESSNER NORBERT (DE); KNOLL KONRAD (DE); NAEGELE PAUL (D) 8. August 1996 (1996-08-08) * Seite 27, Zeile 30-34; Seite 5, Zeile 16 - Seite 7, Zeile 17; Seite 26, Zeile 38 - Seite 27, Zeile 28; Seite 14, Zeile 44 - Seite 15, Zeile 5 * Zusammenfassung | 1,3-5,8-12                     |
| X                      | EP 0 770 645 A (RIKEN VINYL IND) 2. Mai 1997 (1997-05-02) * Ansprüche 9 ; Seite 4, Zeile 32-35 ; Seite 5, Zeile 11-22 ; Seite 5, Zeile 34-36 ; Seite 9, Zeile 40 - Seite 10, Zeile 11 ; Beispiele ; Zusammenfassung * Seite 2, Zeile 10-13                                       | 1-3,5,7,<br>8,11,12            |
| P,X                    | WO 99 46330 A (GAUSEPOHL HERMANN; BASF AG (DE); WUENSCH JOSEF (DE); KNOLL KONRAD) 16. September 1999 (1999-09-16)  * Zusammenfassung; Seite 7, Zeile 24-27; Seite 2, Zeile 15 - Seite 4, Zeile 36; Seite 6, Zeile 33 - Seite 7, Zeile 22 * Ansprüche 1-8                         | 1,3-5,<br>8-12                 |
| X                      | WO 98 01506 A (SHELL INT RESEARCH) 15. Januar 1998 (1998-01-15) Seite 2, Zeile 20 -Seite 6, Zeile 18; Ansprüche 1-10   | 1-3,7,8,<br>11,12              |
| A                      | GB 2 250 295 A (ASAHI CHEMICAL IND) 3. Juni 1992 (1992-06-03) Seite 12, Zeile 9-11; Ansprüche 1,4-6  | 1-12                           |
| A                      | US 4 772 657 A (AKIYAMA YOSHIKUNI ET AL)<br>20. September 1988 (1988-09-20)<br>Zusammenfassung; Ansprüche 1-19   | 1-12                           |
| •                      |  |                                |
|                        |  |                                |

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentsamilië gehören

Inter nales Aktenzeichen
PCT/EP 00/03815

| lm Reangeführt | cherchenberich<br>es Patentdokur                  | t<br>nent | Datum der<br>Veröffentlichung |          | tglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------|---|-----------|-------------------------------|----------|---------------------------------|-------------------------------|
|                | 9620248   | Α         | 04-07-1996                    | DE<br>AU | 4446896 A<br>4347096 A          | 04-07-1996<br>19-07-1996      |
|                |   |           |                               | CN       | 1171130 A                       | 21-01-1998                    |
|                |   |           |                               | CN       | 1171805 A                       | 28-01-1998                    |
|                |   |           |                               | DE       | 59503955 D                      | 19-11-1998                    |
|                |   |           |                               | DE       | 59505334 D                      | 15-04-1999                    |
|                |   |           |                               | WO       | 9620249 A                       | 04-07-1996                    |
|                |   |           |                               | EP       | 0800554 A                       | 15-10-1997                    |
|                |   |           |                               | EP       | 0800555 A                       | 15-10-1997                    |
|                |   |           |                               | ES       | 2129886 T                       | 16-06-1999                    |
|                |   |           |                               | ES       | 2122714 T                       | 16-12-1998                    |
|                |   |           |                               | JP<br>JP | 10511418 T<br>10511421 T        | 04-11-1998<br>04-11-1998      |
|                | 0733676   |           | <br>25-09-1996                | DE       | 69604953 D                      | 09-12-1999                    |
| Li             | 0733070   | , ,       |                               | DE       | 69604953 T                      | 15-06-2000                    |
|                |   |           |                               | JP       | 2989136 B                       | 13-12-1999                    |
| •              |   |           |                               | JP       | 8319383 A                       | 03-12-1996                    |
|                |   |           |                               | US       | 6045152 A                       | 04-04-2000                    |
| Eb             | 0733677   | Α         | 25-09-1996                    | US       | 5726239 A                       | 10-03-1998                    |
| E1             | 0,350,,   | ,,        |                               | BR -     | 9601074 A                       | 06-01-1998                    |
|                |   |           |                               | CA       | 2172351 A                       | 25-09-1996                    |
|                |   |           |                               | CN       | 1137049 A                       | 04-12-1996                    |
|                |   |           |                               | JP       | 8269296 A                       | 15-10-1996                    |
| و فقو سم       |   |           |                               | TR       | 960887 A<br>                    | 21-10-1996                    |
| WO             | 9623823   | Α         | 08-08-1996                    | DE       | 19503326 A                      | 08-08-1996                    |
|                |   |           |                               | EP       | 0807132 A                       | 19-11-1997                    |
| EΡ             | 0770645   | Α         | 02-05-1997                    | JP       | 8225713 A                       | 03-09-1996                    |
|                |   |           |                               | JP       | 9151295 A                       | 10-06-1997                    |
|                |   |           |                               | JP       | 9278979 A                       | 28-10-1997                    |
|                |   |           |                               | DE       | 69606489 D                      | 09-03-2000                    |
|                |   |           |                               | US       | 6048933 A                       | 11-04-2000<br>27-07-1999      |
|                |   |           |                               | US<br>   | 5929165 A                       |                               |
| WC             | 9946330   | Α         | 16-09-1999                    | DE       | 19810141 A                      | 16-09-1999                    |
|                | به جدور به دو |           |                               | AU       | 3143399 A                       | 27-09-1999                    |
| WO             | 9801506   | Α         | 15-01-1998                    | BR       | 9710185 A                       | 10-08-1999                    |
| ,              |   |           |                               | DE       | 69701464 D                      | 20-04-2000                    |
|                |   |           |                               | EP       | 0910610 A                       | 28-04-1999                    |
|                |   |           |                               | ES       | 2143318 T                       | 01-05-2000                    |
| GR             | 2250295   | A         | 03-06-1992                    | CA       | 2056206 A                       | 30-05-1992                    |
|                | =   |           |                               | DE       | 4139417 A                       | 04-06-1992                    |
|                |   |           |                               | FR       | 2669879 A                       | 05-06-1992                    |
|                |   |           |                               | JP       | 2688135 B                       | 08-12-1997                    |
|                |   |           |                               | JP       | 5038996 A                       | 19-02-1993                    |
|                |   |           |                               | US<br>   | 5358986 A                       | 25-10-1994                    |
| US             | 4772657   | Α         | 20-09-1988                    | JP       | 1707434 C                       | 27-10-1992                    |
|                |   |           |                               | JP       | 2062584 B                       | 26-12-1990                    |
|                |   |           | •                             | JP       | 62199637 A                      | 03-09-1987                    |
|                |   |           |                               | JP       | 2025201 C                       | 26-02-1996                    |
|                |   |           |                               |          |                                 |                               |
|                |   |           |                               | JP<br>JP | 3039546 B<br>62020551 A         | 14-06-1991<br>29-01-1987      |

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter nales Aktenzeichen
PCT/EP 00/03815

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie |            | Datum der<br>Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|------------|-------------------------------|
| US 4772657 A                                    |                               | JP                                | 1049423 B  | 24-10-1989                    |
|   |                               | JP                                | 1681271 C  | 31-07-1992                    |
|   |                               | JP (                              | 62025149 A | 03-02-1987                    |
|   | •                             | JP                                | 1932204 C  | 26 <b>-</b> 05-1995           |
|   |                               | JP                                | 5078582 B  | 29-10-1993                    |
|   |                               | JP (                              | 62048758 A | 03-03-1987                    |
|   |                               | DE                                | 3675095 D  | 29-11-1990                    |
|   |                               | ΕP                                | 0209874 A  | 28-01-1987                    |
|   |                               | ES                                | 2001020 A  | 16-04-1988                    |